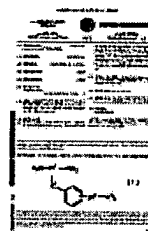


Title: WO02051909A1: DIAMINES, POLYIMIDE PRECURSORS AND POLYIMIDES PRODUCED BY USING THE DIAMINES, AND LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENTS[French]

Country: WO World Intellectual Property Organization
Kind: (WIPO)
A1 Publ.of the Int.Appl. with Int.search report¹



High Resolution

Low Resolution

34 pages

Inventor: HOSAKA, Kazuyoshi; c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Electronic Materials Research Laboratories, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8507, Japan
NAWATA, Hideyuki; c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Electronic Materials Research Laboratories, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8507, Japan
NIHIRA, Takayasu; c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Electronic Materials Research Laboratories, 722-1, Tsuboi-cho, Funabashi-shi, Chiba 274-8507, Japan

Assignee: NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., 7-1, Kanda-Nishiki-cho 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0054, Japan
Corporate Tree data: Nissan Chemical Industries Ltd. (NISSANCHEM);
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2002-07-04 / 2001-12-26

Application Number: WO2001JP0011488

IPC Code: Advanced: C07C 217/86; C07C 229/60; C08G 73/10; G02F 1/1337;
Core: C07C 217/00; C07C 229/00; C08G 73/00;
more...
IPC-7: C07C 217/86; C07C 229/60; C08G 73/10; G02F 1/1337;

ECLA Code: C07C217/86; C07C229/60; C08G73/10; G02F1/1337C3;

Priority Number: 2000-12-26 JP2000000394139

Abstract: Diamines represented by the general formula [1]; polyimide precursors and polyimides produced by using the diamines as one of the raw materials; and liquid crystal aligning agents containing the precursors and/or the polyimides: [1] wherein R1 is a trivalent organic group; X1 and X2 are each a divalent organic group; X3 is an alkyl or fluoroalkyl group having 1 to 22 carbon atoms, or a cyclic

group selected from among aromatic rings, aliphatic rings, heterocycles, and rings and cycles derived therefrom by substitution; and n is an integer of 2 to 5. [\[French\]](#) [\[Japanese\]](#)

[?](#) Attorney, Agent or Firm: **SENMYO, Kenji** ; Torimoto Kogyo Bldg., 38, Kanda-Higashimatsushitacho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042 Japan

[?](#) INPADOC Legal Status: [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)

[?](#) Designated Country: CN JP KR US, **European patent:** AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR

[?](#) Family: [Show 7 known family members](#)

[?](#) Other Abstract Info: None

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/051909 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 73/10,
G02F 1/1337, C07C 217/86, 229/60

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11488

(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 26 日 (26.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-394139
2000 年 12 月 26 日 (26.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).

県 船橋市 坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 縄田 秀行 (NAWATA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 仁平 貴康 (NIHIRA, Takayasu) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

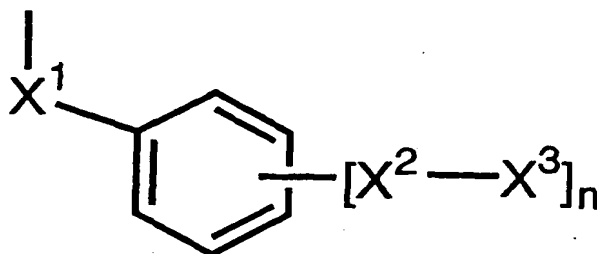
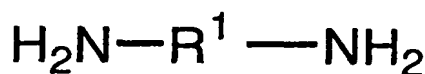
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保坂 和義 (HOSAKA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DIAMINES, POLYIMIDE PRECURSORS AND POLYIMIDES PRODUCED BY USING THE DIAMINES, AND LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENTS

(54) 発明の名称: ジアミン化合物、それを用いたポリイミド前駆体およびポリイミド、並びに液晶配向処理剤



[1]

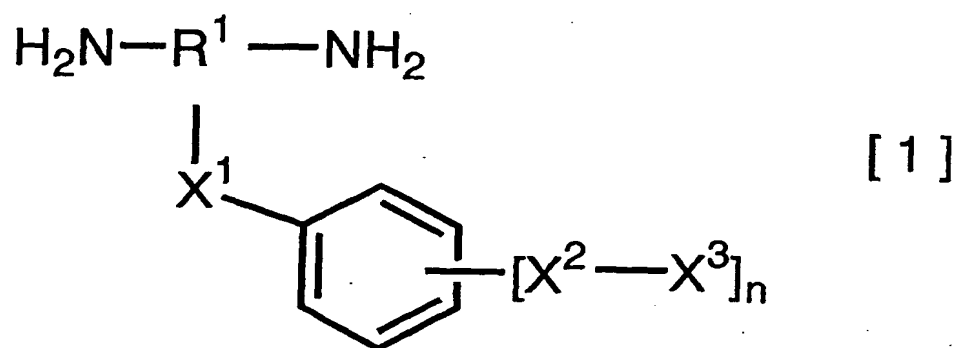
(57) Abstract: Diamines represented by the general formula [1]; polyimide precursors and polyimides produced by using the diamines as one of the raw materials; and liquid crystal aligning agents containing the precursors and/or the polyimides: [1] wherein R¹ is a trivalent organic group; X¹ and X² are each a divalent organic group; X³ is an alkyl or fluoroalkyl group having 1 to 22 carbon atoms, or a cyclic group selected from among aromatic rings, aliphatic rings, heterocycles, and rings and cycles derived therefrom by substitution; and n is an integer of 2 to 5.

[続葉有]



(57) 要約:

一般式 [1]



(式中、 R^1 は3価の有機基であり、 X^1 および X^2 は2価の有機基であり、 X^3 は1以上22以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体であり、 n は2から5までの整数)で表されるジアミン化合物。および、該ジアミン化合物を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体およびポリイミド、並びにこのポリイミド前駆体および/またはポリイミドを含有する液晶配向処理剤。

明細書

ジアミン化合物、それを用いたポリイミド前駆体およびポリイミド、並びに液晶配向処理剤

技術分野

本発明は、新規なジアミン化合物、および該化合物を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体およびポリイミド、並びにこれら重合体を含有してなる液晶配向処理剤に関する。

背景技術

ポリイミドはその特徴である高い機械的強度、耐熱性、耐溶剤性のために、電気・電子分野における保護材料、絶縁材料として広く用いられている。なかでも、液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、膜形成の簡便性、塗膜表面の均質性さらに耐久性ゆえに、ポリイミドを用いるのが一般的である。

しかし、近年の電気・電子分野の発展は目覚ましく、それに対応して用いられる材料に対してもますます高度な特性が要求されるようになってきている。そのような中、液晶配向膜においても、表示の高密度化、高性能化が図られる中で、従来のポリイミドにはない新たな特性の付与が必要になってきている。

液晶配向膜に求められる特性の一つに高いプレチルト角を発現させることがある。その中で、ポリイミド液晶配向膜で高いプレチルト角を得る手段として特開昭64-25126号公報、特開平5-27244号公報には、長鎖アルキル基などを有するジアミンを原料とした、側鎖を有するポリイミド前駆体またはポリイミドよりなる液晶配向処理剤が提案されている。しかしながら、これらで提案されているジアミンは導入量に対するプレチルト角を高める効率や重合時の反応性の低さに問題があった。

液晶配向膜にプレチルト角以外の特性をさらに付与しようとした場合、プレチルト角を高くするジアミンの導入量はより少ない方が、ポリマー設計の自由度が広くなり好ましい。しかしながら、このジアミンの導入量が少なすぎると必要とするプレチルト角を確保することができなくなる。

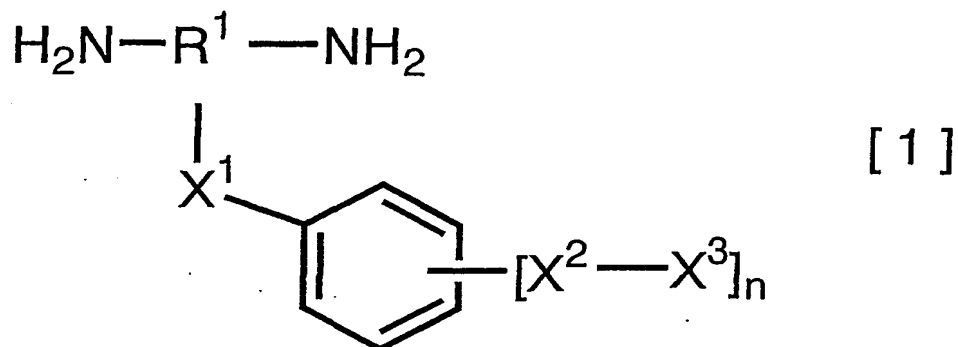
また、 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ といった非常に高いプレチルト角が必要とされる場合、プレチルト角を高くするジアミンを多く導入する必要がある。そのため、ジアミンの反応性が低い場合、ポリマーの重合に時間がかかったり、ある場合にはほとんど重合が進行しなくなる。重合に時間がかかることは工業製造的に問題であり、ポリマーの重合度が不十分であると液晶配向膜としての耐久性の点で問題となる。

本発明は上記問題点に対し、少ない導入量でもプレチルト角を高める効果が大きく、かつ重合反応性に優れた新規なジアミン化合物、およびこのジアミン化合物を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体またはポリイミド、並びにこれら重合体を含有してなる液晶配向処理剤を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造のジアミン化合物およびこのジアミン化合物を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体またはポリイミド、並びにこれら重合体を含有してなる液晶配向処理剤を見いだした。

すなわち、一般式 [1]



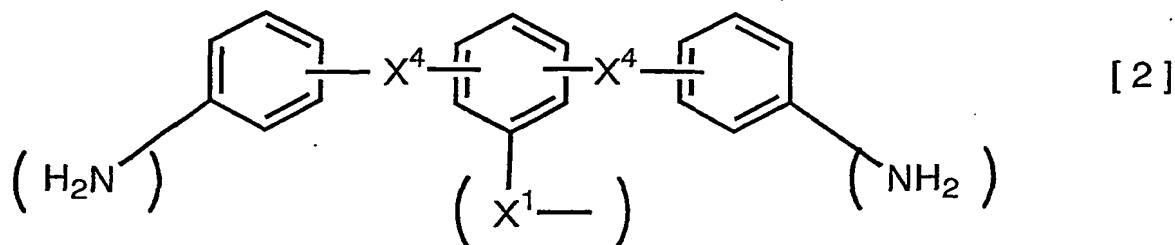
(式中、 R^1 は3価の有機基であり、 X^1 および X^2 は2価の有機基であり、 X^3 は1以上22以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体であり、 n は2から5までの整数)

で表されるジアミン化合物であり、このジアミン化合物を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体またはポリイミド、並びにこれら重合体を含有してなる液晶配向処理剤に関する。

発明を実施するための最良の形態

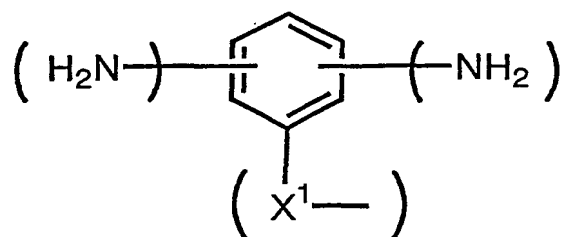
以下に本発明を詳細に説明する。

一般式 [1] において R^1 は3価の有機基であれば特に限定されないが、アミノ基の求核反応性の観点から、アミノ基が芳香族環に結合していることが好ましく、例えば、下記一般式 [2] で表される構造を挙げることができる。



(式中、 X^4 は単結合、エーテル結合($-O-$)、エステル結合($-COO-$)、逆エステル結合($-OOCO-$)、アミド結合($-CONH-$)および逆アミド結合($-NHCO-$)から選ばれ、 X^4 の結合位置はアミノ基および X^1 に対してオルト位、パラ位、メタ位のどこでもかまわない)

また、ポリマーにした際の側鎖置換基密度を下げない点で R^1 がフェニル環であることが特に好ましい。



一般式〔1〕において X^1 は2価の有機基であれば特に限定されないが、好ましくは単結合、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OOC-$ より選ばれる有機基であり、さらに好ましくは合成が容易な $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OOC-$ である。

一般式〔1〕において X^2 は2価の有機基であれば特に限定されないが、好ましくは単結合、 $-O-$ であり、 $-O-$ が特に好ましい。

一般式〔1〕において X^3 は炭素数1以上22以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体であるが、好ましくは炭素数6以上22以下のアルキル基、または炭素数1以上22以下のフッ素含有アルキル基である。

一般式〔1〕において側鎖置換基導入数 n は2から5までの整数であるが、好ましくは導入数 n が2である。

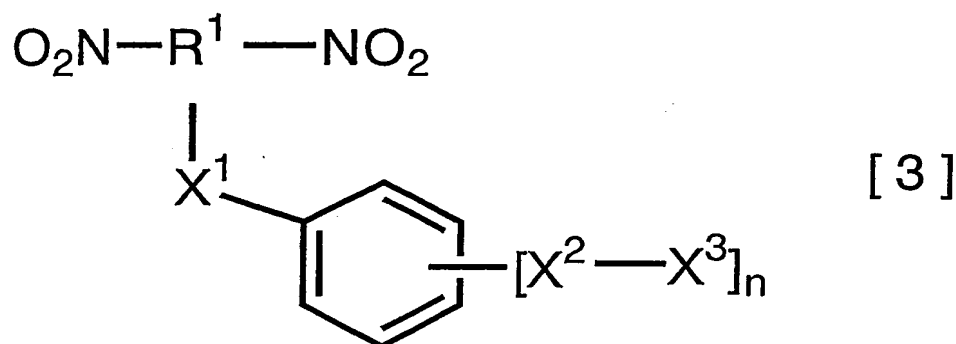
以上述べたように本発明のジアミン化合物は、少ない導入量でも側鎖の効果が大きくなるようにジアミン構造中に側鎖置換基を2つ以

上導入し、かつ重合反応性を損なわないために側鎖置換基部位が一般式[1]で表されるようにアミノ基から離れていることを特徴とする。

本発明のジアミン化合物は合成が容易であり、ポリイミド前駆体およびポリイミドなどの原料として有用である。さらにこれを原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体およびポリイミドは、プレチルト角を高める効果に優れていることから液晶配向処理剤として用いることに有用である。

＜ジアミン化合物の合成＞

本発明の一般式[1]で表されるジアミン化合物は、対応する一般式[3]で示すジニトロ体を合成し、さらにニトロ基を還元してアミノ基に変換することで得られる。



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び n は一般式[1]で示したものと同一ものを表す)

ジニトロ化合物を還元する方法には、特に制限はなく、通常、パラジウム-炭素、酸化白金、ラネーニッケル、白金黒、ロジウム-アルミナ、硫化白金炭素などを触媒として用い、酢酸エチル、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アルコール系などの溶媒中、水素ガス、ヒドラジン、塩化水素などによって行う方法がある。

一般式[3]で表されるジニトロ体は、フェニル環に連結部 X^2 を介して置換基 X^3 を2つ以上結合させ、その後、ジニトロ部を連結部 X^1 を介して結合させる方法などで得ることができる。

連結部 X^1 は、単結合、エーテル結合 ($-O-$)、エーテルメチレン結合 ($-OCH_2-$)、メチレンエーテル結合 ($-CH_2O-$)、エステル結合 ($-COO-$)、逆エステル結合 ($-OOCO-$)、エステルメチレン結合 ($-COOCH_2-$)、メチレンエステル結合 ($-CH_2COO-$)、アミド結合 ($-CONH-$)、逆アミド結合 ($-NHCO-$) などの結合基であり、これらの結合基は通常の有機合成的手法で形成させることができる。

具体的には、エーテル、エーテルメチレン結合では対応するジニトロ基含有ハロゲン誘導体と連結部 X^2 および置換基 X^3 を含む水酸基置換ベンゼン誘導体をアルカリ存在下で反応させる方法、またはジニトロ基含有水酸基誘導体と連結部 X^2 および置換基 X^3 を含むハロゲン置換ベンゼン誘導体をアルカリ存在下で反応させる方法が一般的である。

エステル、エステルメチレン結合では、対応するジニトロ基含有酸クロリド体と連結部 X^2 および置換基 X^3 を含む水酸基置換ベンゼン誘導体をアルカリ存在下で反応させたりする方法が一般的である。また、アミド結合では、対応するジニトロ基含有酸クロリド体と連結部 X^2 および置換基 X^3 を含むアミノ基置換ベンゼン誘導体をアルカリ存在下で反応させる方法が一般的である。

単結合では種々の方法があるが、グリニヤ反応、芳香環のフリーデルクラフツアシル化法、キシュナー還元法などの一般的有機合成手法を用いることで適宜連結することが可能である。

連結部 X^1 は上述した結合基から選ぶことができるが、エーテル結合 ($-O-$)、エーテルメチレン結合 ($-OCH_2-$)、エステル結合 ($-COO-$)、エステルメチレン結合 ($-COOCH_2-$)、アミド結合 ($-CONH-$)、は合成が容易にできる面で好ましい。

3 価の有機基 R^1 を構成するジニトロ基含有ハロゲン誘導体およびジニトロ基含有誘導体には、1 ハロゲン基置換ジニトロアルキレン

化合物、1-ヒドロキシ基置換ジニトロアルキレン化合物、2,4-ジニトロ-1-ナフトール、3,5-ジニトロクロロベンゼン、2,4-ジニトロクロロベンゼン、2,4-ジニトロフルオロベンゼン、3,5-ジニトロ安息香酸クロリド、3,5-ジニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸クロリド、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロベンジルクロリド、2,4-ジニトロベンジルクロリド、3,5-ジニトロベンジルアルコール、2,4-ジニトロベンジルアルコール、2,4-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、2,4-ジニトロフェノール、2,5-ジニトロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、2,4-ジニトロフェニル酢酸などがある。原料の入手性、反応の点からこれらの組み合わせは目的に応じ適宜選択される。なお、ここに示した化合物は一例である。

連結部 X^2 および置換基 X^3 を含む水酸基置換ベンゼン誘導体は通常の有機合成的手法で得ることができる。具体的にはメチルベンゾエート基を $LiAlH_4$ を用いて還元したり、ベンズアルデヒド基とホルムアルデヒドをアルカリ存在下で反応させたりする方法が一般的である。

連結部 X^2 は単結合、エーテル結合 ($-O-$) であるが、好ましくは容易に合成できるエーテル結合 ($-O-$) である。これらの結合基は通常の有機合成的手法で形成させることができる。具体的には水酸基置換ベンゼン誘導体と対応する置換基 X^3 を含むハロゲン誘導体をアルカリ存在下で反応させる方法、またはハロゲン含有ベンゼン誘導体と対応する置換基 X^3 を含むアルコール誘導体をアルカリ存在下で反応させる方法が一般的である。また、単結合では種々の方法があるが、グリニヤ反応、芳香環のフリーデルクラフツアシル化法、キシナー還元法などの一般的有機合成手法を用いることで適宜連結することが可能である。

置換基 X^3 は、炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基であり、好ましくは炭素数 6 以上のアルキル基、炭素数

1 以上のフッ素含有アルキル基であり、合成面の容易さから実質的には炭素数 6 以上 22 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 22 以下のフッ素含有アルキル基である。炭素数が大きいほどポリイミド前駆体およびポリイミドの撥水性を高める効果が大きくなり、さらに液晶配向膜用途に用いた場合、プレチルト角を高める効果が大きくなる。

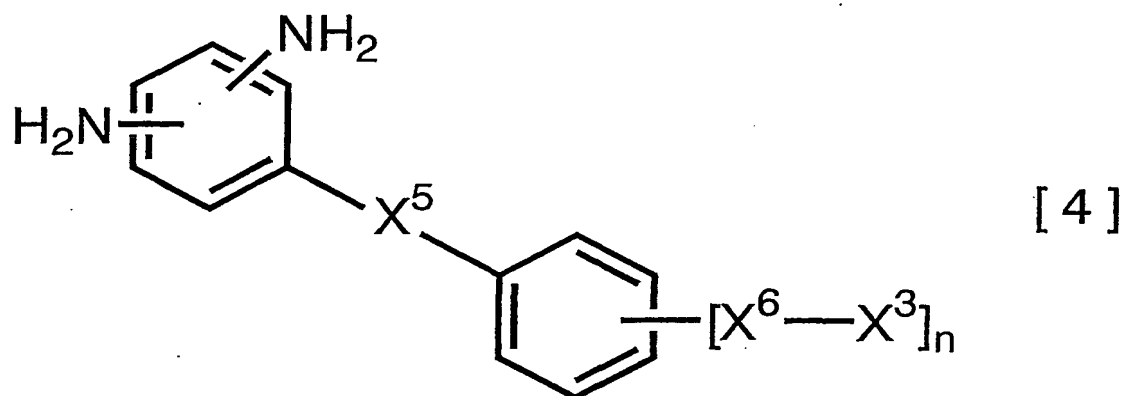
また、置換基 X^3 は目的に応じて芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体とすることもできる。具体的例を挙げれば、ベンゼン環、複素環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、ターフェニル環、ビスシクロヘキシル環、ターシクロヘキシル環、フェニルシクロヘキシル環、フェニルピリジン環、シクロヘキシルピリジン環、フェニルジオキサン環、フェニルピリミジン環、シクロヘキシルピリミジン環、フェニルピラジン環、シクロヘキシルピラジン環、さらにこれらの環状化合物をエチレン、アセチレン、エステル、オキシメチレン、アゾ、アゾキシ、アゾメチンなどの連結部を介して結合したものなどがある。特に、原料の入手性、合成反応のし易さ、などから、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ビフェニル環、ビスシクロヘキシル環、フェニルシクロヘキシル環を用いるのが好ましい。

さらに、これら環状化合物は種々の末端基により置換されているのが通常である。末端置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、フッ素含有アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アゾ基、ホルミル基、アセチル基、アセトキシ基などが知られている。特に、原料の入手性、合成反応のし易さ、さらには効果的にプレチルト角を発現させる点から、アルキル基、アルコキシ基、フッ素含有アルキル基、フッ素含有アルコキシ基より選ばれる置換基により置換された環状置換基であることが望ましい。これらの環状置換基はポリイミド前駆体およびポリイミドの耐熱性、撥水性などを高めるために適宜選択することができる。

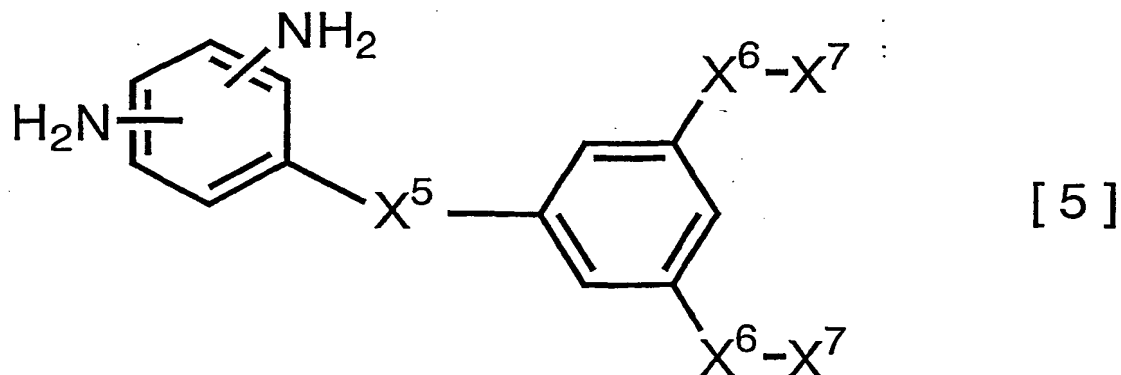
一般式 [1] において n は 2 から 5 までの整数であり、側鎖置換基

の導入数 n はポリイミド前駆体およびポリイミドの耐熱性、撥水性などの特性を高めるために適宜選択することができる。好ましくは合成が容易な、 X^2 が X^1 の 2 つのメタ位にそれぞれ結合した、側鎖置換基の導入である。

一般式 [1] で表されるジアミン化合物の好ましい例の 1 つとして一般式 [4] を示し、さらに好ましい例の 1 つとして一般式 [5] を示す。



(式中、 X^5 は単結合、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OOC-$ より選ばれる 2 価の有機基であり、 X^6 は単結合、 $-O-$ より選ばれる 2 価の有機基であり、 X^3 は炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体であり、 n は 2 から 5 の整数を表す)



(式中、 X^6 は単結合、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 及び $-CH_2OOC-$ より選ばれる2価の有機基であり、 X^6 は単結合、 $-O-$ より選ばれる2価の有機基であり、 X^7 は炭素数6以上22以下のアルキル基または炭素数1以上22以下のフッ素含有アルキル基である)

以上述べたような製造方法により得られる一般式[1]で表される本発明のジアミン化合物は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸二無水物などのテトラカルボン酸およびその誘導体との重縮合を行うことで、側鎖に特定の構造を有するポリイミド前駆体およびポリイミドを得ることができる。

<ポリイミド前駆体およびポリイミド>

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは、前記のごとく一般式[1]で表されるジアミン化合物とテトラカルボン酸およびその誘導体との重縮合反応によって得られる。

その際に使用されるテトラカルボン酸およびその誘導体は特に限定されないが、その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,5,6-アントラセンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン、2,3,4,5-ピリジントテトラカルボン酸、2,6-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸お

よびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビシクロ [3, 3, 0] -オクタン-テトラカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナンなどの脂環式テトラカルボン酸およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

これらのテトラカルボン酸およびその誘導体の1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

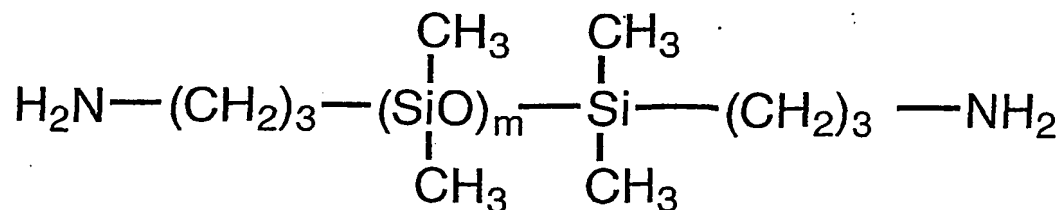
また、脂環式テトラカルボン酸や脂肪族テトラカルボン酸、およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物を、全テトラカルボン酸およびその誘導体成分の一部または全部に用いて得られるポリイミドは、溶媒可溶性ポリイミドとすることもでき、特に2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビシクロ [3, 3, 0] -オクタン-テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物を用いて得られるポリイミドは、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン等の有機極性溶媒に対し良好な溶解性を示す。

特に液晶配向膜用途としては、塗膜の透明性の点から脂環式テトラカルボン酸およびこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、特に1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビシクロ [3, 3, 0] -オクタン-テトラカルボン

酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2:3, 5:6二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物が好ましい。

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドは、ジアミン成分として一般式[1]で表されるジアミン化合物（以下、ジアミン[1]と略す）とそれ以外の一般のジアミン（以下、一般ジアミンと略す）との共重合とすることもできる。

この際用いられる一般ジアミンは、一般にポリイミドの合成に使用される1級ジアミンであって、特に限定されるものではない。その具体例を挙げれば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3, 5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどの脂環式ジアミンおよびテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、さらには、



(式中、 m は1から10までの整数を表す)

で示されるようなジアミノシロキサン等が挙げられる。これらの一般ジアミンは1種類または2種類以上を混合して使用することもできる。

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドを得る際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン[1]のモル数の割合を調節することにより、撥水性などのこれら重合体の表面特性を改質でき、さらに液晶配向膜として用いる場合には液晶との塗れ性、さらには液晶のプレチルト角を高めることが可能である。この際に使用するジアミンの総モル数に対するジアミン[1]のモル数の割合は1モル%以上である。

また、液晶配向膜として用いる場合、一般的な液晶表示方式(例えばTwisted Nematic方式等)において必要とされるプレチルト角としては、数度から10数度程度が多用されるなどの点から、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン[1]のモル数の割合は1モル%から49モル%であり、垂直配向方式の場合は該ジアミン[1]のモル数の割合は25モル%から100モル%とするのが一般的である。

さらには、本発明のジアミン[1]はチルト角を高める効果が大いなので、垂直配向方式の場合でも、該ジアミン[1]の使用割合をあえて100モル%にする必要はなく、その他の特性を持ったジアミンを共重合することで更なる特性付与が可能となる。

本発明のポリイミド前駆体およびポリイミドを得るための、テトラカルボン酸およびその誘導体と上記ジアミンとの重縮合反応は、特に限定されず、通常のポリイミドの合成手法を用いることができる。

一般的なものはテトラカルボン酸の誘導体としてテトラカルボン酸二無水物を用い、 N -メチルピロリドン、 N,N -ジメチルアセトアミドなどの有機極性溶媒中でジアミンと反応させて、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を得て、その後脱水閉環によりポリイミドを得る手

法である。

反応溶媒としては上記の他にN,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン等も使用することができる。また、ポリイミド前駆体合成時の反応温度は -20°C から 150°C の任意の温度を選択することができるが、好ましくは -5°C から 100°C の範囲である。

テトラカルボン酸二無水物のモル数とジアミンのモル数(ジアミン[1]と一般ジアミンとの総モル数)との比は0.8から1.2であることが好ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が1.0に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

重合度が小さすぎるとポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎるとポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応における生成物の重合度は、GPC (Gel Permeation Chromatography)法で測定した重量平均分子量で1万～100万とするのが好ましい。

ポリイミド前駆体をポリイミドに転化させるには、ポリイミド前駆体の反応溶液をそのまま 100°C から 400°C 、好ましくは 120°C から 250°C で加熱するか、またはピリジン/無水酢酸などの触媒を用いて脱水閉環をさせることができる。その際、ポリイミド前駆体を回収・洗浄した後、再溶解させてからポリイミドに転化させることはもちろん好ましい。

<液晶配向処理剤>

ポリイミドを電気・電子素子の絶縁膜、保護膜、さらには液晶表示素子の配向膜として使用するに際しては、基板上に均一膜厚のポリイミド塗膜を形成する必要がある。

通常このポリイミド塗膜を形成するには、ポリイミド前駆体溶液を基板に塗布し、基板上で加熱イミド化してポリイミド塗膜とするか、ポリイミドが溶媒に溶解する場合には、ポリイミド前駆体をあらかじめイミド化させたポリイミドの溶液を基板に塗布後、乾燥してポリイ

ミド塗膜とする方法がある。

基板上で加熱イミド化させる温度は100℃から400℃の任意の温度を採用できるが、特に150℃から350℃の範囲が好ましい。ポリイミド溶液を塗布乾燥させる場合は、溶媒が蒸発すれば十分であり、通常は80℃から150℃で十分である。

基板への塗布はディップ、ロールコーター、スピンナーなどの他、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷等の印刷機により行うことができる。

塗布に用いるポリイミド前駆体溶液およびポリイミド溶液は、反応液をそのまま、もしくは適当な濃度に希釈して用いるか、水、メタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離・洗浄した後、溶媒に再溶解させて使用することができる。

希釈および再溶解に用いる溶媒は、ポリイミド前駆体やポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用してもよい。

また塗布後には、単独ではポリイミド前駆体やポリイミドの均一溶液が得られない溶媒であっても、均一溶液が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、エチルカルピトールアセテート、エチレングリコールなどが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用してもよい。

さらに、ポリイミド膜と基板の密着性を向上させる目的でカップリング剤等を、ポリイミド膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で誘電体や導電物質等を添加剤として塗布液に加えることも好ましい。

本発明の液晶配向処理剤は、本発明のポリイミド前駆体およびポリ

イミドのみを樹脂成分とするものであっても、他の樹脂成分を混合しても用いることができる。当然、本発明のポリイミド前駆体およびポリイミド同士の混合物であっても構わない。樹脂成分を混合するには、塗布液調整時に混合溶液とするのが簡便である。

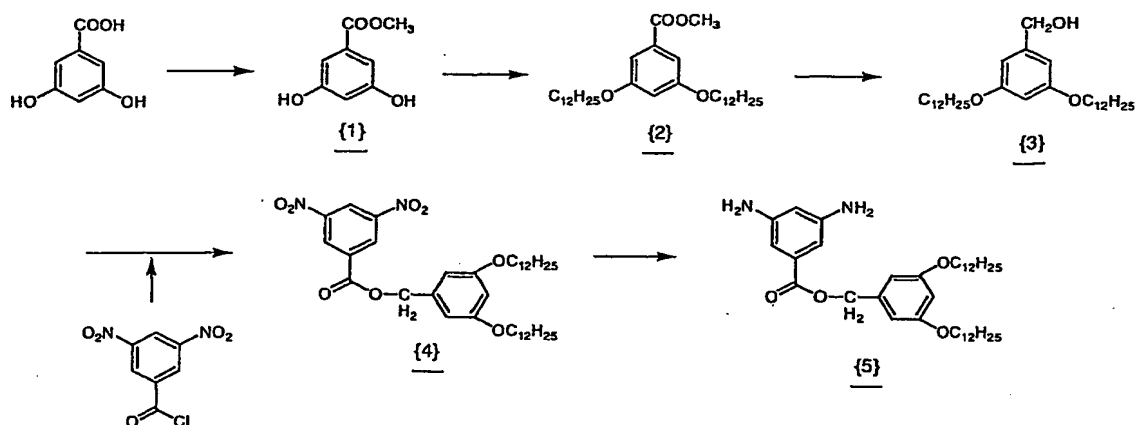
本発明の液晶配向処理剤は上記のように調製した、本発明のポリイミド前駆体および/またはポリイミドを含有する塗布液である。その使用法は上記の手段で基板上に塗膜を形成した後、ラビングや光照射などで配向処理をして、または配向処理無しで液晶配向膜として用いることができる。

液晶配向膜として用いる場合の膜厚は、通常 $0.01\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ である。また、塗膜の寸法精度、表面の均一性が特に重要となることから、配向処理剤の塗布は印刷機を用いることが一般的である。

以下に実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<実施例 1>

ジアミン {5} の合成



3000mlナス型フラスコに3,5-ジヒドロキシ安息香酸 (120.76g)、濃硫酸 (6.8ml)、メタノール (1360ml) を加え24時間還流攪拌し

た。反応終了後、反応溶液を減圧留去した。残渣を水で洗浄したところ無色結晶 { 1 } (71.78g, 55%, mp:181-182℃) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (d-DMSO, δ ppm) : 9.58 (2H, S), 6.75 (2H, S), 6.37 (1H, S), 3.73 (3H, S).

500ml 3つ口フラスコに { 1 } (20.03g)、1-ブロモドデカン (65.21g)、炭酸カリウム (36.20g)、DMF (400ml) を加え、100℃で24時間攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を熱時濾過した。濾液を室温で放置し、析出した固体を濾過したところ無色結晶 { 2 } (57.16g, 95%, mp:84-86℃) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, δ ppm) : 7.16 (2H, S), 6.63 (1H, S), 3.96 (4H, t), 3.89 (3H, S), 1.77 (4H, m), 1.45 (4H, m), 1.27 (32H, broad), 0.88 (6H, t).

窒素雰囲気下、1000ml 4つ口フラスコにLiAlH₄ (6.04g)、THF (300ml) を加えLiAlH₄の懸濁液を作成した。その中に、{ 2 } (40.00g) のTHF溶液 (300ml) を滴下した。滴下終了後、20時間還流攪拌した。反応終了後、氷冷下で反応溶液中に水を滴下し、その後、1N-HClを加えた。油状物を減圧留去し、得られた固体をアセトニトリルで再結晶したところ無色結晶 { 3 } (32.46g, 86%, mp:53-54℃) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (d-DMSO, δ ppm) : 6.44 (2H, S), 6.29 (1H, S), 5.13 (1H, S), 4.40 (2H, d), 3.90 (4H, t), 1.67 (4H, m), 1.38 (4H, m), 1.24 (32H, broad), 0.85 (6H, t).

500ml 4つ口フラスコに、{ 3 } (30.07g)、トリエチルアミン (6.70g)、THF (150ml) を加えた。その中に、3,5-ジニトロ塩化ベンゾイル (15.29g) のTHF溶液 (100ml) を滴下した。滴下終了後、3時間還流攪拌した。反応溶液を減圧留去し、クロロホルム、1N-NaOH溶液、水を用いて抽出した。有機層を減圧留去したところ薄黄色結晶 { 4 } (19.45g, 47m%, mp:61-65℃) を得た。

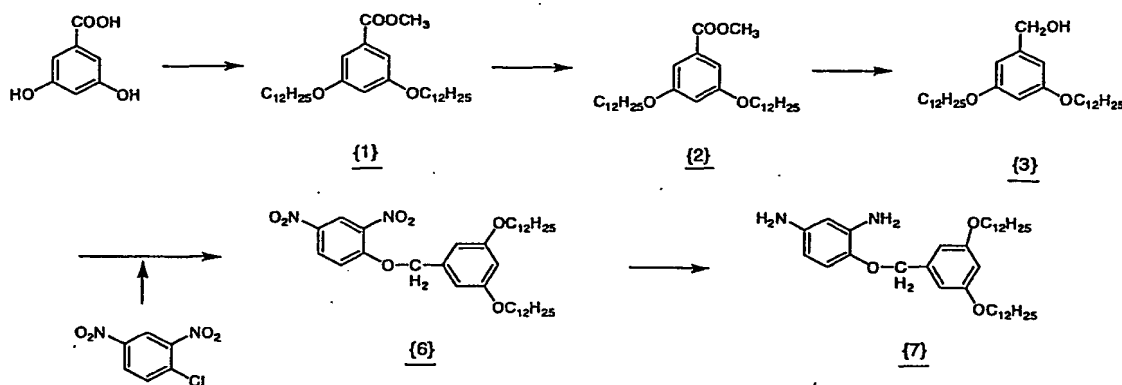
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 9.24 (1H, S), 9.18 (2H, S), 6.57 (2H, S), 6.46 (1H, S), 5.38 (2H, S), 3.95 (4H, t), 1.77 (4H, m), 1.45 (4H, m), 1.26 (32H, broad), 0.88 (6H, t).

1000ml 4つ口フラスコに、{4} (35.03g)、1,4-ジオキサン (400ml) を加え、反応容器を窒素置換した後 PtO_2 (0.61g) を加えた。その後、反応容器中を水素雰囲気下にし、 50°C で12時間、室温で26時間攪拌した。反応終了後、濾過により PtO_2 を除き、濾液を減圧留去した。残渣を *n*-ヘキサンで再結晶したところ薄黄色結晶 {5} (9.89g, 31%, mp: $55-56^\circ\text{C}$) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm) : 6.81 (2H, S), 6.54 (2H, S), 6.41 (1H, S), 6.18 (1H, S), 5.21 (2H, S), 3.93 (4H, t), 1.76 (4H, m), 1.42 (4H, m), 1.26 (32H, broad), 0.88 (6H, t).

<実施例 2>

ジアミン {7} の合成



500ml 4つ口フラスコに {3} (34.00g)、2,4-ジニトロクロロベンゼン (14.51g)、炭酸カリウム (14.80g)、18-クラウンエーテル (7.54g)、THF (350ml) を加え、25時間還流攪拌した。反応終了後に反応溶液を濾過し、濾液を減圧留去した。その後、残渣にメタノールを加え、析出した固体を濾別し *n*-ヘキサンで再結晶したところ

薄黄色結晶 { 6 } (14.02g, 31%, 56-58℃) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) : 8.76 (1H, s), 8.37 (1H, d), 7.21 (1H, d), 6.55 (2H, s), 6.41 (1H, s), 5.29 (2H, s), 3.93 (4H, t), 1.76 (4H, m), 1.44 (4H, m), 1.26 (32H, broad), 0.88 (6H, t).

500ml 4つ口フラスコに { 6 } (12.01g)、1,4-ジオキサン (250ml) を加え、反応容器を窒素置換した後、PtO₂ (0.73g) を加えた。その後、反応容器中を水素雰囲気下にし、45℃で21時間、室温で264時間攪拌した。反応終了後、濾過によりPtO₂を除き、濾液を減圧留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/n-ヘキサン = 6/4) により精製し、n-ヘキサンで再結晶したところ薄黄色結晶 { 7 } (2.51g, 20%, mp:52-53℃) を得た。

¹H-NMR (CDCl₃, δ ppm) : 6.65 (1H, d), 6.55 (2H, s), 6.39 (1H, s), 6.13 (1H, s), 6.03 (1H, d), 4.89 (2H, s), 3.92 (4H, t), 3.76 (2H, broad), 3.34 (2H, broad), 1.75 (4H, m), 1.41 (4H, m), 1.24 (32H, broad), 0.88 (6H, t).

<実施例 3>

ポリイミドの製造

(合成例 1)

実施例 1 で得られたジアミン { 5 } (1.48g, 2.50mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.03g, 2.50mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (19.52g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 A を得た。この溶液の粘度は 1152 mPa·s (25℃:E 型粘度計) であり、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法により測定した重量平均分子量は 165000 であった。

(合成例 2)

実施例 1 で得られたジアミン { 5 } (0.74g, 1.25mmol)、2,2'-ビ

ス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン (1.54g, 3.75mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (18.21g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 B を得た。この溶液の粘度は 1293 mPa·s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 97600 であった。

(合成例 3)

実施例 1 で得られたジアミン {5} (0.45g, 0.75mmol)、2,2'-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン (1.74g, 4.25mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (17.69g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 C を得た。この溶液の粘度は 5184 mPa·s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 413000 であった。

(合成例 4)

実施例 1 で得られたジアミン {5} (0.15g, 0.25mmol)、2,2'-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン (1.95g, 4.75mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (17.17g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 16 wt % のポリイミド前駆体溶液 D を得た。この溶液の粘度は 9600 mPa·s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 624000 であった。

(合成例 5)

実施例 2 で得られたジアミン {7} (1.46g, 2.50mmol)、2,2'-ビス〔4- (4-アミノフェノキシ) フェニル〕プロパン (1.03g, 2.50mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (19.35g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 E を得た。

この溶液の粘度は $172 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C : E型粘度計) であり、GPC法により測定した重量平均分子量は 41200 であった。

(合成例 6)

実施例 2 で得られたジアミン {7} (0.73g , 1.25mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.54g , 3.75mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g , 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (18.13g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 $15 \text{ wt} \%$ のポリイミド前駆体溶液 F を得た。この溶液の粘度は $433 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (25°C : E型粘度計) であり、GPC法により測定した重量平均分子量は 78900 であった。

<実施例 4 ~ 9>

液晶配向処理剤の製造

実施例 3 (合成例 1 ~ 6) で得られたポリイミド前駆体溶液 (A ~ F) を N-メチルピロリドン (NMP) もしくは γ -ブチロラクトン (γ -BL) で希釈し、液晶配向処理剤を製造した。結果を表 1 に示す。

<実施例 10 ~ 15>

液晶配向膜の製造

実施例 4 ~ 9 で得られた液晶配向処理剤をガラス基板上にスピコートし、 180°C または 250°C で熱処理してポリイミド塗膜を形成させた。そして、以下に示す方法によりポリイミド表面の撥水性と液晶配向膜とした際の液晶の配向均一性およびプレチルト角の測定を行った。撥水性の評価は次の方法で行った。実施例 4 ~ 9 で得られた液晶配向処理剤を透明電極付きガラス基板にスピコートし、 80°C で 10 分、 180°C または 250°C で 1 時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。この塗膜上の水とよう化メチレンの接触角を測定し、下記の式より表面エネルギーを算出した。

$$(1 + \cos \theta) \times \gamma_L = 2 (\gamma_S^d \times \gamma_L^p)^{1/2} + 2 (\gamma_S^d \times \gamma_L^p)^{1/2}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

θ : 塗膜上の液体の接触角

γ_L : 液体の表面張力

γ_L^d : 液体の表面張力分散項

γ_L^p : 液体の表面張力極性項

γ_s : 塗膜の表面張力

γ_s^d : 塗膜の表面張力分散項

γ_s^p : 塗膜の表面張力極性項

ここで、水の接触角を θ_1 、ヨウ化メチレンの接触角を θ_2 とし、水の表面張力 ($\gamma_L = 72.8$ 、 $\gamma_L^d = 21.8$ 、 $\gamma_L^p = 51.0$) (dyn/cm)、ヨウ化メチレンの表面張力 ($\gamma_L = 50.8$ 、 $\gamma_L^d = 49.5$ 、 $\gamma_L^p = 1.3$) (dyn/cm) を代入し、

$$\begin{aligned} (1 + \cos \theta_1) \times 72.8 &= 2 (\gamma_s^d \times 21.8)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \times 51.0)^{1/2} \\ (1 + \cos \theta_2) \times 50.8 &= 2 (\gamma_s^d \times 49.5)^{1/2} + 2 (\gamma_s^p \times 1.3)^{1/2} \end{aligned}$$

より、 γ_s^d 、 γ_s^p を求め、 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ よりポリイミド塗膜の表面エネルギーを算出した。

また、液晶配向膜とした際の液晶の配向均一性およびプレチルト角の測定は以下の方法で行った。プレチルト角の測定は次のように行った。ポリイミド前駆体もしくはポリイミド溶液をN-メチルピロリドンもしくは γ -ブチロラクトンで希釈し、樹脂濃度3-10wt%の溶液とした。この溶液を透明電極付きガラス基板にスピコートし、80℃で10分、180℃または250℃で1時間加熱処理して均一なポリイミド塗膜を形成させた。この塗膜を布でラビング後、50 μ mのスペーサーを挟んでラビング方向に平行にして組み立て、液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入してホメオトロピックもしくはホモジニアス配向したセルを作成した。このセルについて、95℃5分加熱処理後に偏光顕微鏡下で液晶の配向均一性を確認し、さらに120℃で1時間加熱処理したものについて、結晶回転法または磁場容

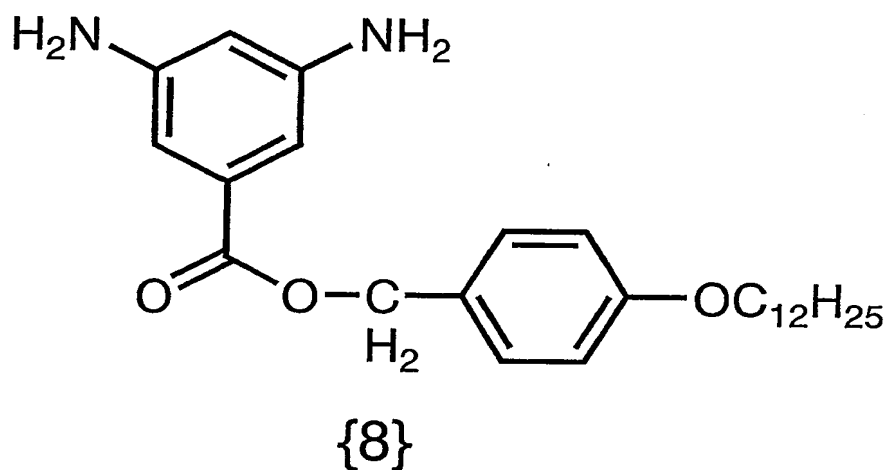
量法でブレチルト角を測定した。

結果を表 2、表 3 に示す。なお、比較のために以下に示すジアミン { 8 } を合成し、ポリイミド前駆体、さらに液晶配向処理剤を製造し、液晶配向膜を作製し評価を行った。結果をあわせて表 1、表 2、表 3 に示す。

< 比較例 1 >

ポリイミドの製造

(合成例 7)



ジアミン { 8 } (1.08g, 2.50mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.03g, 2.50mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (17.31g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 G を得た。この溶液の粘度は 128 mPa・s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 38800 であった。

(合成例 8)

ジアミン { 8 } (0.54g, 1.25mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.54g, 3.75mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロ

リドン (17.11g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 H を得た。この溶液の粘度は 527 mPa · s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 76800 であった。

(合成例 9)

ジアミン {8} (0.33g, 0.75mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.74g, 4.25mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (17.03g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 15 wt % のポリイミド前駆体溶液 I を得た。この溶液の粘度は 1280 mPa · s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 129000 であった。

(合成例 10)

ジアミン {8} (0.11g, 0.25mmol)、2,2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン (1.95g, 4.75mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (0.98g, 5.00mmol)、N-メチルピロリドン (16.95g) を用い、室温で攪拌し重縮合反応を行い、固形分濃度 14 wt % のポリイミド前駆体溶液 J を得た。この溶液の粘度は 28160 mPa · s (25℃: E 型粘度計) であり、GPC 法により測定した重量平均分子量は 97600 であった。

<比較例 2～5>

液晶配向処理剤の製造

比較例 1 (合成例 7～10) で得られたポリイミド前駆体溶液 (G～J) を用いて、実施例 4～9 と同様の製造方法により液晶配向処理剤を製造した。

<比較例 6～9>

液晶配向膜の製造

比較例 2～5 で得られた液晶配向処理剤を実施例 10～15 と同

様の製造方法により液晶配向膜を製造し、ポリイミド表面の撥水性と液晶配向膜とした際の液晶の配向均一性およびプレチルト角の測定を行った。

産業上の利用可能性

本発明のジアミン化合物は合成が容易であり、これを原料の一部として使用することで、容易に高分子量のポリイミド前駆体およびポリイミドを得ることができ、撥水性などのポリイミドの表面特性を改質することができる。さらに、これらの重合体を含有してなる液晶配向処理剤を用いた液晶配向膜は、プレチルト角を高める効果が大きく、所望のプレチルト角が容易に得られる。

表1 液晶配向処理剤の製造

	ポリイミド 前駆体溶液	希釈溶媒 (NMP : γ -BL)	液晶配向処理剤	
			粘度 (m·Pa·S)	固形分濃度 (wt%)
実施例				
4	A	8:2	24.3	4.10
5	B	8:2	24.9	3.98
6	C	8:2	28.2	2.80
7	D	8:2	17.3	2.60
8	E	8:2	27.7	5.67
9	F	8:2	35.6	4.44
比較例				
2	G	8:2	21.6	7.03
3	H	8:2	18.3	4.53
4	I	8:2	23.9	3.90
5	J	8:2	22.7	2.00

表2 塗膜の撥水性評価結果

	液晶配向処理剤	ジアミン (導入量%)	液体の接触角 (°)		表面エネルギー (dyn/cm)
			水	ヨウ化メチレン	
実施例					
実施例					
1 0	4	{ 5 } (50)	97.7	56.1	30.8
			93.6	52.7	32.8
1 1	5	{ 5 } (25)	93.3	54.5	31.8
			91.8	51.5	33.5
1 2	6	{ 5 } (15)	87.9	51.7	33.8
			90.7	50.9	33.9
1 3	7	{ 5 } (5)	82.5	46.6	37.2
			82.3	41.6	39.5
1 4	8	{ 7 } (50)	97.9	58.1	31.7
			92.5	51.8	34.7
1 5	9	{ 7 } (25)	95.9	54.8	33.6
			91.1	53.5	33.1
比較例					
比較例					
6	2	{ 8 } (50)	89.4	51.8	33.6
			89.6	49.6	34.7
7	3	{ 8 } (25)	81.9	46.2	37.5
			82.4	42.7	39.0
8	4	{ 8 } (15)	80.2	42.3	39.7
			73.8	40.5	42.1
9	5	{ 8 } (5)	72.6	30.3	46.2
			64.4	31.3	48.7

*上段180℃1時間加熱処理による膜形成 下段250℃1時間加熱処理による膜形成

表3 プレチルト角評価結果

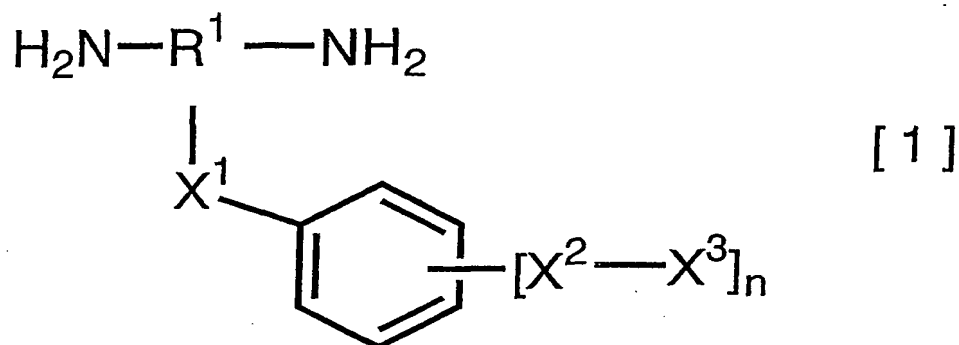
		液晶配向処理剤	ジアミン (導入量%)	プレチルト角 (°)	プレチルト角 (°) 120℃1時間処理後
実施例					
実施例	10	4	{5} (50)	89.9	89.9
				89.7	89.1
11	5	{5} (25)		89.8	89.8
				82.9	81.9
12	6	{5} (15)		81.6	59.2
				62.9	42.5
13	7	{5} (5)		4.2	4.0
				6.3	6.9
14	8	{7} (50)		89.5	89.6
				72.0	56.0
15	9	{7} (25)		88.3	81.6
				69.0	65.8
比較例					
比較例	6	2	{8} (50)	89.4	89.7
				88.6	88.9
7	3	{8} (25)		69.4	41.4
				34.2	12.5
8	4	{8} (15)		3.2	3.3
				4.8	5.9
9	5	{8} (5)		1.3	1.5
				3.6	4.8

*上段180℃1時間加熱処理による膜形成 下段250℃1時間加熱処理による膜形成

*いずれのセルも欠陥の全くない均一配向が見られた

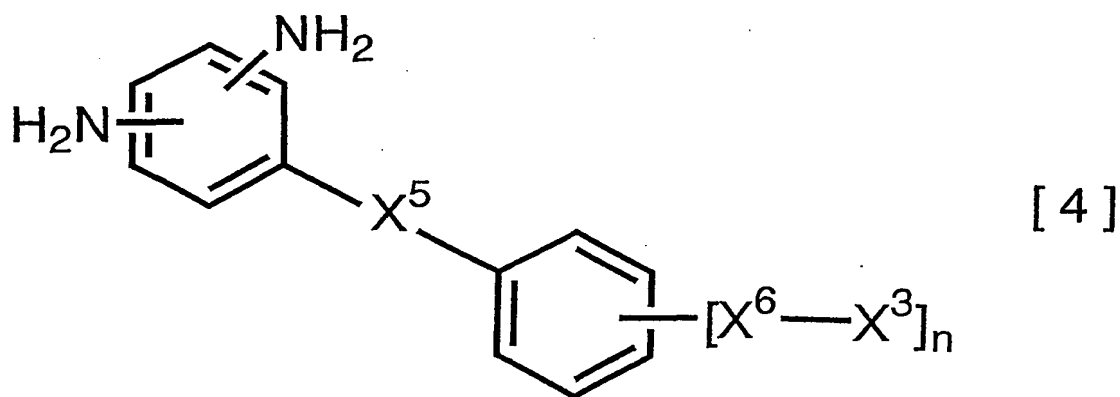
請求の範囲

1. 一般式 [1]



(式中、 R^1 は3価の有機基であり、 X^1 および X^2 は2価の有機基であり、 X^3 は1以上22以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換体であり、 n は2から5までの整数)で表されるジアミン化合物。

2. 一般式 [4]



(式中、 X^5 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{OO}-$ より選ばれる2価の有機基であり、 X^6 は単結合、 $-\text{O}-$ より選ばれる2価の有機基であり、 X^3 は1以上22以下のアルキル基またはフッ素含有アルキル基、あるいは芳香族環、脂肪族環、複素環およびそれらの置換体より選ばれる環状置換

体であり、 n は2から5の整数を表す)

で表されるジアミノベンゼン誘導体。

3. 請求項1に記載の一般式〔1〕で表されるジアミン化合物または請求項2に記載の一般式〔4〕で表されるジアミノベンゼン誘導体を原料の一部として使用し合成されるポリイミド前駆体およびポリイミド。

4. 請求項3に記載のポリイミド前駆体および/またはポリイミドを含有する液晶配向処理剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G73/10, G02F1/1337, C07C217/86, C07C229/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 2000-302868, A (Toray Industries, Inc.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims (Family: none)	1-3 4
A	JP, 3-121132, A (The Japan Carlit Co., Ltd.), 23 May, 1991 (23.05.91), Claims; page 2, lower right column, line 1 (Family: none)	1-4
A	EP, 682283, A1 (Nissan Chemical Industries Ltd.), 15 November, 1995 (15.11.95), Full text & US 5608033 A & JP 7-301805 A & JP 7-301806 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 March, 2002 (26.03.02)	Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/10, G02F1/1337, C07C217/86, C07C229/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2000-302868 A (東レ株式会社) 2000. 1 0. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 4
A	JP 3-121132 A (日本カーリット株式会社) 1991. 05. 23, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第1行目 (ファミリー なし)	1-4
A	EP 682283 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 1 995. 11. 15, 全文 & US 5608033 A & JP 7-301805 A & JP 7-301806 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 02

国際調査報告の発送日

09.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455